

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/012625 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :**A61F**

(74) Mandataire : SARRAF, Tarek; Atofina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet-La Défense 10, F-92091 Paris la Defense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002293

(22) Date de dépôt international : 21 juillet 2003 (21.07.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/09592 26 juillet 2002 (26.07.2002) FR

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATOFINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GUERRET, Olivier [FR/FR]; 6, route du Lac, F-64230 Mazerol (FR). EL BOUNIA, Nour, Eddine [FR/FR]; 24, avenue du Docteur Dhers, F-64300 Orthez (FR). POIVET, Sylvie [—/FR]; 8bis, cours de la Libération, F-33000 Bordeaux (FR). NALLET, Frédéric [FR/FR]; 20, rue Giner-de-los-Rios, F-33800 Bordeaux (FR). FABRE, Pascale [FR/FR]; 81, quai des Chartrons, F-33000 Bordeaux (FR). PAPON, Eric [FR/FR]; Peyrou, F-33350 Saint Magne de Castillon (FR). GNANOU, Yves [FR/FR]; 86, rue du Général Chanzy, F-33400 Talence (FR). SCHIERHOLZ, Kai [—/FR]; 49, rue Saint Rémi, F-33000 Bordeaux (FR).

## Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

## Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION FOR A HUMID MEDIUM BASED ON BLOCK COPOLYMERS COMPRISING AT LEAST ONE HYDROPHILIC BLOCK

A2

(54) Titre : COMPOSITION ADHESIVE POUR MILIEU HUMIDE A BASE DE COPOLYMERES A BLOCS COMPORANT AU MOINS UN BLOC HYDROPHILE

(57) Abstract: The invention relates to a block copolymer which is produced by a controlled radical polymerisation, has an individual composition and structure and is used for adhesion in a humid medium. The inventive copolymer comprises a continuous flexible and water repellent matrix (of elastomer nature) and a dispersed phase in the form of hydrophilic nanodomains. Said copolymer exhibits an excellent adhesion as a result of the structure thereof also in a very humid medium.

WO 2004/012625 A2

(57) Abrégé : L'invention décrit l'utilisation dans l'adhésion en milieu humide d'un copolymère à blocs obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée et présentant une structure et une composition particulières. Le copolymère de l'invention présente une matrice continue souple (à caractère élastomère) et hydrophobe et une phase dispersée sous la forme de nanodomains hydrophiles. Grâce à cette structure le copolymère de l'invention a une excellente adhésion même en milieu très humide.

## COMPOSITION ADHESIVE POUR MILIEU HUMIDE A BASE DE COPOLYMERES A BLOCS COMPORTANT AU MOINS UN BLOC HYDROPHILE

5 La présente invention se rapporte au domaine des copolymères à blocs, particulièrement au domaine des copolymères à blocs ayant au moins un bloc hydrophile et plus particulièrement à l'utilisation de tels copolymères dans les formulations adhésives notamment les formulations adhésives efficaces aussi bien à sec qu'en milieu humide.

10 Les formulations adhésives de l'invention peuvent être utilisées en milieu humide en particulier pour tout ce qui concerne l'adhésion sur la peau pour des nombreuses applications médicales (patch, prothèses) ou paramédicales (pansements) qui doivent adhérer même après un passage dans l'eau ainsi que dans la préparation d'étiquettes.

15 Les solutions actuelles dans le domaine de l'adhésion en milieu humide sont de type gomme acrylique (hot melt ou latex) polyacétate de vinyle, polyvinylpyrrolidone, silicones ou polyurethane. La plupart de ces produits nécessitent une réticulation chimique de type liaison hydrogène, réticulation UV, réticulation peroxydique ou réticulation humide dans le cas des silanes.

20 Notons qu'un des paramètres clés pour proposer une formulation adhésive destinée à une application cutanée réside dans le fait que l'utilisation de solvants non bio-compatibles n'est pas permise ; toutes les solutions évoquées pour créer un adhésif se font soit en fondu (Hot melt) soit par réaction *in vivo*.

Une autre solution envisageable pour éviter l'emploi de solvant consiste 25 à utiliser les copolymères à blocs qui du fait de leur structure présentent à température d'usage les caractéristiques des matériaux réticulés. De manière générale les copolymères à blocs utilisés dans le domaine des formulations adhésives sont de type styrénique/diènique. Or les monomères styréniques et dièniques sont hydrophobes et lorsqu'on s'en sert pour coller des substrats en 30 milieu humide, l'eau vient empêcher un bon contact des surfaces des substrats avec l'adhésif. Des copolymères tout acryliques ont aussi été envisagés (Mancinelli P.A. Seminar Proceeding (Pressure Sensitive Tape Council), 2-5

May 1989, 161-181,) mais l'hydrophobie des acrylate et méthacrylate ne permet pas d'adhésion en milieu humide.

Le problème que cherche à résoudre l'invention est donc de trouver des formules de copolymères à blocs susceptibles d'entrer dans des formulations 5 adhésives collant aussi bien en milieu sec qu'en milieu humide.

La demanderesse a trouvé que la solution aux problèmes évoqués précédemment réside dans l'utilisation dans les formulations adhésives d'un copolymère à blocs ayant au moins un bloc fortement hydrophile et au moins un bloc hydrophobe ou très peu hydrophile.

10 Par très peu hydrophile, la demanderesse entend des blocs dont la capacité d'absorption d'eau  $w_{\infty}$ , comme définie plus loin, est inférieure à 20% de préférence inférieure à 10%.

15 Le bloc hydrophile est rigide et constitue la phase minoritaire dispersée dans des nanodomains (capsules, cylindres ou lamelles) alors que le bloc hydrophobe a un caractère élastomère et constitue la phase continue.

En effet la demanderesse a d'abord constaté que pour un adhésif de type copolymère à blocs, la phase continue qui permet l'adhésion est en général une phase hydrophobe car il n'existe pas de monomères vraiment hydrophiles et élastomères (exception faite de l'acrylate de méthoxyéthyle, que 20 la demanderesse a écarté du champ de ses investigation du fait de sa toxicité).

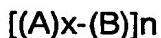
De ce fait l'adhésion en milieu humide est rendue difficile. De manière surprenante, la demanderesse s'est aperçue que des domaines de polymères hydrophiles nanodispersés dans la matrice hydrophobe permettent de rendre le matériau collant même en milieu humide.

25 En effet, dans un matériau nanostructuré dont la phase dure est minoritaire et hydrophile, l'eau pénètre très rapidement la structure en allant plastifier les domaines hydrophiles. L'élastomère hydrophobe qui absorbe en moyenne de 1 à 2 % en poids d'eau ne confine pas l'eau entre les deux surfaces à coller mais la véhicule vers les domaines hydrophiles qui agissent 30 comme des éponges. La nanostructuration demeure malgré la plastification de ces domaines ce qui maintient les propriétés viscoélastiques du matériau et donc ses propriétés adhésives.

La demanderesse a montré comme expliqué plus loin que ses copolymères à blocs confèrent aux formulations adhésives en milieu humide une adhésion très rapide, une perméabilité à l'eau élevée ainsi qu'une facilité de mise en œuvre sans post réticulation.

5 Le premier objet de l'invention est une composition adhésive pour adhésion en milieu humide comprenant comme liant un copolymère à blocs ayant au moins un bloc hydrophile (B) rigide constituant la phase minoritaire dispersée sous la forme de nanodomaines et au moins un bloc hydrophobe (A) à caractère élastomère ayant une capacité d'absorption d'eau inférieure à 20%,  
10 constituante la phase majoritaire continue.

Les copolymères de l'invention répondent à la formule générale suivante :



15 dans laquelle x est compris entre 1 et 8, n est un entier compris entre 1 et 3 , A et B représentent respectivement de 50 à 99 % , de préférence de 65 à 95 % en poids et de 1 à 50 % de préférence de 10 à 35% en poids du poids total du copolymère. La masse moyenne en nombre ( $M_n$ ) du copolymère est  
20 comprise entre 5000 g/mol et 300000 g/mol avec un indice de polydispersité compris entre 1.1 et 3.

Selon l'invention la force adhésive de la composition ou de la formulation dépend de la différence de capacité à absorber l'eau de chaque bloc désigné ci-après par  $w_\infty$  est estimée comme indiqué ci-après et exprimée en %.

25

#### Méthode pour déterminer $w_\infty$ :

On prépare une couche mince d'un échantillon sec de polymère qu'on expose à une atmosphère à 98% d'humidité et thermostatée à 22°C. L'absorption d'eau est ensuite mesurée selon l'équation :

30

$$w(t) = \frac{m(t) - m^\circ}{m^\circ} \%$$

$m(t)$  désigne la masse de l'échantillon en fonction du temps,  $m^*$  la masse initiale humide et  $w_\infty$  correspond alors au plateau de  $w(t)$  atteint au bout d'un temps long.

5 Dans le cas du polydiméthylacrylamide, l'absorption d'eau est de 113% tandis que celle du polyacrylate de butyle est de 1,6%. La diffusion de l'eau à travers un matériau suit alors une loi de Fick :

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = \frac{4}{e} * \left( \frac{D * t}{\pi} \right)^{1/2}$$

Pour  $w < 0,6 w_\infty$ , où  $e$  désigne l'épaisseur de l'échantillon. Par exemple dans le cas du polydiméthylacrylamide, la diffusion D 10 vaut 3.10-13.s-1.

Selon l'invention l'optimum en terme de force adhésive est atteint avec un rapport  $w_\infty(B)/w_\infty(A)$  supérieur à 1 de préférence supérieur à 10 et plus précisément supérieur à 40.

15 Selon le mode préféré de l'invention  $w_\infty(A)$  est inférieur à 5 % et  $w_\infty(B)/w_\infty(A)$  est supérieur à 20.

A présente une température de transition vitreuse ( $Tg(A)$ ) inférieur à 30°C et de ce fait est qualifié par bloc à caractère élastomère. En revanche B doit présenter une  $Tg$  ( $Tg(B)$ ) supérieur à 50°C. Préférentiellement  $Tg(A)$  est comprise entre -120°C et 0°C,  $Tg(B)$  est comprise entre 20°C et 160°C

20 Les copolymères de l'invention peuvent être obtenus par les techniques classiques de polymérisation en solution organique ou aqueuse, en émulsion ou en masse comme décrit dans International Journal of Adhesion & Adhesives 22,37-40 (2002). Ils sont de préférence préparés par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) en solution ou en masse.

25 D'autres techniques sont possibles mais plus sensibles aux fonctions réactives des monomères telle que les amides (par exemple par la polymérisation anionique). L'avantage de la PRC est d'être très tolérante pour le choix des monomères et c'est pour cela que la demanderesse a utilisé cette technique de synthèse.

Le mode de préparation préféré de l'invention est celui décrit dans la demande de brevet FR 99 01998 du 18 février 1999 publiée sous le numéro FR 2789991.

A est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans  
5 le groupe contenant les monomères hydrophobes tels que les esters acryliques comme l'acrylate de butyle ou l'acrylate d'héxyle, les diènes conjuguées. Il est de préférence l'acrylate de butyle.

B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant les monomères hydrophiles tels que l'acide acrylique, 10 l'acide méthacrylique l'acrylamide, le diméthylacrylamide, la vinylpyrrolidone. Il est de préférence le diméthylacrylamide. Les sels monovalents d'acide acryliques ou méthacryliques tels que les sels de sodium ou de lithium, sont aussi au nombre de ces monomères hydrophiles.

A et B peuvent contenir respectivement de restes de monomères 15 hydrophiles et hydrophobes à condition que le rapport de leur capacité à absorber l'eau reste dans la fourchette définie précédemment.

La nanostructuration du copolymère est la résultante d'un ensemble de paramètres tels que la nature chimique et la longueur des séquences. Quelque soit le choix opéré pour A et B il est primordial que la nanostructuration soit 20 conservée. Les considérations permettant de conserver la nanostructuration sont connues de l'homme du métier et on pourra se reporter à la référence : G. Holden & al dans « Thermoplastic elastomers » 2<sup>ème</sup> édition, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, 1996.

Les compositions de l'invention contiennent en outre tous les additifs 25 nécessaires à leur mise en forme ainsi que les additifs exigés par les applications. L'homme du métier sait choisir ces additifs comme il sait définir les conditions de mise en œuvre en fonction de l'application visée.

De toutes les manières les compositions de l'invention ne demandent pas de post réticulation après leur mise en œuvre.

30 Les formulations adhésives de l'invention peuvent être utilisées en milieu humide en particulier pour tout ce qui concerne l'adhésion sur la peau pour des nombreuses applications médicales (patch, prothèses.. ; ) ou paramédicales

(pansements) qui doivent adhérer même après un passage dans l'eau ainsi que dans le domaine de l'étiquetage.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

**Exemples :**

5 Les exemples 1 à 9 sont selon l'invention. Les exemples 10 et 11 sont comparatifs.

La synthèse des copolymères PDMA-*b*-PAbu (poly(N,N-diméthylacrylamide)-*bloc*-polyacrylate de n-butyle) est effectuée en commençant par le bloc PDMA. Le PDMA est synthétisé par polymérisation 10 radicalaire contrôlée (PRC). L'agent de contrôle c'est le N-tert-butyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl nitroxyde désigné ci-après par SG1.

**Purification des réactifs**

Le poly(N,N-diméthylacrylamide) est stocké dans un dessiccateur sous 15 vide ou sous azote. L'acrylate de n-butyle est cryodistillé sur hydrure de calcium et conservé au réfrigérateur dans une burette graduée avec rodage sous azote.

L'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) est recristallisé dans l'éther et séché sous vide avant d'être stocké au réfrigérateur dans un ballon sous azote.

Le SG1 (83 et 90%) est utilisé comme livré.

20 Les solvants pour la précipitation sont de la qualité d'analyse et utilisés sans purification.

**Synthèse**

Les masses calculées (voir ci-dessous) du macroamorceur (PDMA) et du 25 SG1<sub>exc</sub> sont introduites dans un schlenk muni d'un barreau aimanté. Le schlenk est branché à la burette, celle-ci est mise sous légère surpression d'azote afin d'ajouter le volume souhaité de monomère. Le milieu réactionnel est bien homogénéisé et soumis à 3-4 cycles vide (schlenk plongé dans de l'azote liquide) / azote, pour enlever toute trace d'oxygène. Le schlenk est ensuite 30 plongé dans un bain d'huile à 110°C.

Le polymère obtenu est dissous dans du THF, précipité dans un mélange méthanol/eau = 2 / 1 à 0°C et ensuite filtré avec un fritté (no. 4, à

0°C). Dans les cas où une partie de copolymère passe le fritté, le filtrat est centrifugé (10 000 t/min, 10 min, température ambiante).

Le résidu est séché dans une étuve à 40°C sous vide (on ne dépassera pas 50°C !) pendant 2-3 jours.

5

### Calcul des masses

Les masses calculées du PDMA et du SG1 dépendent de la masse totale  $m$  et de la masse moyenne en nombre  $M_n$  visées du copolymère ainsi que de la conversion. Ces trois paramètres doivent être choisi en premier (voir paragraphe ci-dessus). Les chaînes sont « protégées » par le SG1. Cependant, pour maintenir les indices de polymolécularité aussi petites que possible, il est recommandé d'ajouter un excès de SG1. Ensuite la masse  $m_{bl1}$  du premier bloc et la masse  $m_{SG1}$  du SG1 sont calculées comme suit :

- Masse du premier bloc :

15

### Formule universelle :

$$m_{bl1} = \frac{\overline{M}_n \times V_{mono\_bl2+solv} \times d_{mono\_bl2} \times conv.}{\overline{M}_{n,bl2,visée} \times n_{radicaux}}$$

20

avec :

$m_{bl1}$  = masse bloc 1

$\overline{M}_n$  = masse moyenne en nombre

$V_{mono\_bl2+solv}$  = volume monomère bloc 2 plus volume solvant

$d_{mono\_bl2}$  = densité du monomère bloc 2

$n_{radicaux}$  = nombre des radicaux par molécule amorceur

$conv.$  = taux de conversion ( $n_{monomer\ t=0} / n_{monomer\ t=0}$ )

25

Ici :

$$m_{PDMA} = \frac{\overline{M}_{n,PDMA} \times m_{Abu} \times conv.}{\overline{M}_{n,Abu,visée}}$$

- Masse du SG1 en excès :

30

On utilisera de préférence les ratios des concentrations  
 $[SG1_{exc}] / [(macro-)amorceur] = 0,2-1,0$

Ici :

$$m_{SG1} \approx 293 \times (\text{« ratio »}) \times m_{PDMA} / \overline{M_n}_{PDMA}$$

Les caractéristiques des produits obtenus sont résumées dans le tableau  
5 1.

Application : résultats applicatifs.

A/ Préparation des formulations adhésives

10 Les adhésifs sont préparés de la manière suivante :

- 450 µL d'une solution à 15 % de copolymère dans le dioxane sont déposés sur une plaque en aluminium anodisé(2.5×2.5×0.1 cm). Une résine tackifiante ou plastifiante peut être ajoutée à la solution selon des proportions connues de l'homme de l'art.

15 - le solvant s'évapore pendant deux jours à température ambiante (sous une boîte de Pétri) avant de le sécher complètement dans une étuve sous vide à 50 °C pendant deux jours supplémentaires.

Les films ainsi obtenus ont une épaisseur de 90±10 µm.

B/ Description de la méthode de mesure de l'adhésion

20 Les propriétés de tack des copolymères sont mesurées sur surface sèche et humide par la méthode du *probe tack test*. Elle consiste en :

- une étape de compression : on approche un indenteur de l'adhésif jusqu'à atteindre une force de contact nominale  $F_c$ .

- une étape de relaxation : on laisse l'adhésif relaxer pendant un temps

25 de contact  $t_c$  à épaisseur constante.

- une étape de traction : on éloigne l'indenteur à vitesse constante  $v$ .

30 Les expériences ont été réalisées avec une machine de traction commercialisée par la société Zwick. Un moteur permet le déplacement vertical de l'indenteur. Ce dernier est relié à un capteur de force de 100 N fixé à une traverse. Le capteur de force ainsi qu'un capteur de position nous donnent accès à chaque instant ( $t$ ) à la force et à la position de la traverse. Les

expériences sont réalisées à température ambiante,  $F_c = 35 \text{ N}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$  et  $v = 10 \text{ mm/min}$ .

L'indenteur utilisé est un cylindre de surface plane (7 mm de diamètre) en inox. Lors des mesures sur surface humide, l'indenteur est trempé dans un 5 bécher rempli d'eau distillée de telle sorte qu'une goutte recouvre toute sa surface.

Les courbes de tack représentent uniquement la partie relative à la séparation du lien dans les coordonnées contrainte-déplacement. La contrainte  $\sigma$  est obtenue en normalisant la force par l'aire de contact. Cette dernière est 10 déterminée en mesurant, une fois l'expérience terminée, l'aire de la trace laissée par l'indenteur sur l'adhésif. Le déplacement  $d$  est celui de l'indenteur.

L'énergie de tack  $G$  correspond à l'intégrale de la courbe en coordonnées contrainte-déplacement et représente l'énergie nécessaire à fournir pour rompre le lien adhésif.

15

1. Mesure de l'adhésion en milieu sec

Les résultats sont donnés dans le tableau 1

La comparaison des échantillons préparés en 1 avec un polyacrylate de butyle (PABu) homopolymère montre l'importance de la nanostructuration pour 20 obtenir la propriété d'adhésion. La comparaison avec la formulation à partir de copolymère triblocs de type Kraton (SBS) montre qu'en milieu sec les copolymères diblocs préparés en 1 sont moins adhésifs qu'une formulation tribloc.

25

2. Mesure de l'adhésion en milieu humide :

Les résultats sont données dans le tableau 1

La comparaison montre que les formulations à base de copolymères 2 ou 3 deviennent plus collantes que la formulation témoin à base de SBS.

**Tableau 1 : caractéristiques des produits testés et résultats obtenus :**

N° de l'essai	RESULTATS ADHESION				
	Mn copolymère	Indice de polydispersité	milieu sec		Milieu humide
			Module (G/cm <sup>2</sup> )	type	Module(G/cm <sup>2</sup> )
1	83000	1.20	120	Cohésive	
2	73000	1.29	120	Cohésive	245
3	158000	1.40	380	Adhésive	125
4	54400		100	Cohésive	
5	63000		100	Cohésive	
6	72000		110	Cohésive	
7	94000		180	Cohésive	
8	75000		120	Cohésive	
9	85000		135	Cohésive	
10 : SBS			600	Adhésive	25
11 : PABu	65000	1.2	40		

### REVENDICATIONS

1. Composition adhésive pour adhésion en milieu humide comprenant comme liant un copolymère à blocs ayant au moins un bloc hydrophile (B) rigide constituant la phase minoritaire dispersée sous la forme de nanodomains et au moins un bloc hydrophobe (A) à caractère élastomère constituant la phase majoritaire continue dont la capacité d'absorption d'eau  $w_\infty$  (A) est inférieure à 20%.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que  $w_\infty$  (A) est inférieure à 10% et de préférence inférieure à 5%.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que les capacités d'absorption d'eau de A  $w_\infty$  (A) et de B  $w_\infty$  (B) sont telles que le rapport  $w_\infty$  (B)/ $w_\infty$  (A) est supérieur à 1 et de préférence supérieur à 20.
4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que  $w_\infty$  (A) est inférieur à 5 et  $w_\infty$  (B)/ $w_\infty$  (A) est supérieur à 20.
5. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère répond à la structure générale suivante  
[(A)x-(B)]n dans laquelle x est compris entre 1 et 8, n est un entier compris entre 1 et 3 , A et B représentant respectivement de 50 à 99 % , de préférence de 65 à 95 % en poids et de 1 à 50 % de préférence de 10 à 35% en poids du poids total du copolymère, la masse moyenne en nombre (Mn) du copolymère étant comprise entre 5000 g/mol et 300000 g/mol avec un indice de polydispersité compris entre 1.1 et 3.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que A présente une température de transition vitreuse (Tg(A) ) inférieur à 30°C et de préférence comprise entre -120°C et 0°C.

**7.** Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que B présente une température de transition vitreuse ( $T_g(B)$ ) supérieur à 50°C et de préférence comprise entre 20°C et 160°C.

**8.** Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que A est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe choisi dans le groupe contenant les acrylates à chaîne longue tel que l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle ou les monomères diéniques.

**9.** Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que le monomère hydrophobe est l'acrylate de butyle.

**10.** Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant les monomères hydrophiles tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, le diméthylacrylamide.

**11.** Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que le monomère hydrophile est le diméthylacrylamide.

**12.** Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications précédentes dans les formulations des applications médicales telles que patch ou prothèses.

**13.** Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 11 dans les formulations pour les applications paramédicales tels que pansements.

**14.** Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 11 dans les formulations pour étiquettes.

**15.** Patch contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

**16.** Prothèse contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

**17.** Pansement contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

**18.** Etiquettes contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.